

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11283871 A**

(43) Date of publication of application: **15.10.99**

(51) Int. Cl

H01G 9/016

(21) Application number: **10087048**

(22) Date of filing: **31.03.98**

(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor:
**KAZUHARA MANABU
HIGUCHI YOSHIKI
HIRATSUKA KAZUYA
YOSHIDA NAOKI
TOMITA SHIGEAKI
KAWASATO TAKESHI**

(54) **CURRENT COLLECTOR FOR ELECTRIC
DOUBLE LAYER CAPACITOR AND ELECTRIC
DOUBLE LAYER CAPACITOR PROVIDED WITH
THE CURRENT COLLECTOR**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a large capacity and excellent charge/discharge cycle durability by making an aluminum foil have a roughened layer of a specific thickness on the surface, and have a specified rupture energy or more in a specified dumbbell-shaped specimen.

SOLUTION: Alternating current double step etching is

performed on an approximately 30 μm thick high purity rigid aluminum foil, using a mixed solution of hydrochloric acid, phosphoric acid, sulfuric acid and water as an etching electrolyte, and an aluminum foil with a roughened edge plane is provided. The thickness of a single roughened layer is 1-5 μm . The No.1 type dumbbell-shaped specimen specified in JIS K6301 is blanked from the aluminum foil to perform tensile test and a rupture energy of 3 kg.mm or more is obtained. The etching foil is reduced 1 to 8 g/m² by the etching.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-283871

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 1 G 9/016

識別記号

F I

H 0 1 G 9/00

3 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-87048

(22) 出願日 平成10年(1998) 3 月31日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 数原 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 樋口 義明

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用集電体及び該集電体を有する電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】容量が大きく、充放電サイクル耐久性に優れる電気二重層キャパシタの提供。

【解決手段】分極性電極を接合する集電体として、表面に1~5 μ mの厚さの粗面化層を有しかつ J I S K 6 3 0 1 に規定される1号形のダンベル状試験片における破断エネルギーが3 k g \cdot m m以上であるアルミニウム箔を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素質材料及結合材とを含む分極性電極と一体化して電極体を形成し、非水電解液とともにケースに収容される、アルミニウム箔からなる電気二重層キャパシタ用集電体において、前記アルミニウム箔は、表面に1～5 μ mの厚さの粗面化層を有しかつJIS K6301に規定される1号形のダンベル状試験片における破断エネルギーが3kg \cdot mm以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用集電体。

【請求項2】アルミニウム箔がエッチングされた箔であり、かつアルミニウム箔のエッチングによる減量が1～8g/m²である請求項1記載の電気二重層キャパシタ用集電体。

【請求項3】炭素質材料及び結合材を含む電極をアルミニウム箔からなる集電体と一体化してなる電極体と非水系電解液とをケースに収容してなる電気二重層キャパシタにおいて、前記アルミニウム箔は、表面に1～5 μ mの厚さの粗面化層を有しかつJIS K6301に規定される1号形のダンベル状試験片における破断エネルギーが3kg \cdot mm以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項4】前記結合材が、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン/パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体及びクロロトリフルオロエチレン/ビニレンカーボネート共重合体からなる群から選ばれる1種以上である請求項3記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項5】前記結合材が、ポリテトラフルオロエチレンである請求項3記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項6】分極性電極と集電体とが、熱硬化性樹脂を含有する導電性接着層を介して電気的に接続されている請求項3、4又は5記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気二重層キャパシタ、特に作動信頼性に優れた電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解液との界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを原理としており、電気二重層キャパシタの容量密度を向上させるために、分極性電極には高比表面積の活性炭、カーボンブラック等の炭素質材料、金属又は導電性金属酸化物の微粒子等が用いられている。分極性電極は、効率よく充電及び放電するため、金属や黒鉛等の抵抗の低い層又は箔からなる集電体と接合されている。集電体としては、通常電気化学的に耐食性の高いアルミニウム等のバルブ金属、SUS304、SUS316L等のステンレス鋼等が使用されている。

【0003】電気二重層キャパシタの電解液としては有

機系電解液と水系電解液があるが、作動電圧が高く、充電状態のエネルギー密度を大きくできることから、有機系電解液を用いた電気二重層キャパシタが注目されている。有機系電解液を用いる場合、電気二重層キャパシタセルの内部に水分が存在すると水分の電気分解により性能が劣化するため、分極性電極を十分に脱水する必要がある。通常、減圧下で加熱する乾燥処理が施される。

【0004】分極性電極としては主に活性炭が主成分として使用されるが、活性炭は通常粉末状であるため、例えばポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）等の含フッ素樹脂を含む結合材と混合してシート状の電極に成形し、導電性接着層を介して集電体と電気的に接続させて電極体を形成している。このような電極体の抵抗を低減するためには、電極シートの厚さを薄くすることが有効であるが、例えば100 μ mの厚さの電極シートを連続的かつ工業的に成形することは困難である。

【0005】また、例えばカルボキシメチルセルロース等のセルロース系結合材と水とを混合しこれに活性炭を分散させてスラリーとし、これを集電体に塗布、乾燥して電極体とする方法がある。しかし、この方法では接着力が弱く、電極と集電体との接合強度が小さいうえにセルロースの耐熱性が乏しく、加熱真空乾燥により電極内の水分等の不純物を十分に除去できない難点がある。

【0006】これに対し、ポリフッ化ビニリデン等の結合材と該結合材が可溶性溶媒とからなる液に活性炭を分散させてスラリーとし、これを集電体に塗布、乾燥して電極体とする方法もある。しかし、この場合も電極と集電体との接合強度が弱く、またポリフッ化ビニリデン等は、耐熱性はセルロース系結合材よりは優れるものの不十分であり、加熱真空乾燥により電極内の水分等の不純物を完全には除去できない難点があり、充放電サイクル信頼性の向上が課題であった。さらに、上記のような従来の電気二重層キャパシタは、大電流での充放電サイクル耐久性の向上が望まれていた。

【0007】炭素質材料からなる電極と集電体との密着性を向上させるために、高度にエッチングされたアルミニウム箔を集電体とする電極体の特開昭57-60828、特開昭57-84120に提案されている。このように高度にエッチングされたアルミニウム箔を集電体として、活性炭等の炭素質材料及結合材と溶媒とからなるスラリーに浸漬したり、又は該スラリーを塗布し、乾燥して電極体を構成した場合、平滑なアルミニウム箔やサンドブラスト等で表面を粗面化したアルミニウム箔を使用する場合に比べ密着性は向上する。しかし、得られた電極体の強度は弱く、電極体の製造工程及び電極体とセパレータを積層しキャパシタを作製する工程で破損しやすい。

【0008】また、アルミニウム電解コンデンサ用エッチング箔を電気二重層キャパシタの集電体として使用する技術もあるが、もともとアルミニウム電解コンデンサ

用箔は、セパレータとともに巻回できる程度の強度を有しかつ高い容量を発現することが商品の基本命題である。一方、電気二重層キャパシタ用集電体は、炭素質材料を主体とする電極との接着力が強く、かつ電極と一体化して電極体を形成するための種種の工程に耐えうる強度を有することが必要とされており、アルミニウム電解コンデンサ用箔の基本命題とは異なる。したがって、アルミニウム電解コンデンサ用箔を電気二重層キャパシタの集電体に適用しても電気二重層キャパシタとして良好な特性は得られないし、また生産性も良くない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】炭素質材料と結合材とからなる電極と金属集電体との接合力を高め、かつ電極体の電解液中での電気抵抗を低減させることは、特に過酷な条件で使用される場合、例えば電気自動車、エンジン-電気二重層キャパシタハイブリッド自動車用途では、出力密度を高め、充放電サイクル耐久性を確保するために重要な課題である。

【0010】そこで本発明は、集電体の強度が高く、集電体と電極との接合強度が強く、容量が大きく、かつ充放電サイクル耐久性に優れた電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、炭素質材料と結合材とを含む分極性電極と一体化して電極体を形成し、非水電解液とともにケースに収容される、アルミニウム箔からなる電気二重層キャパシタ用集電体において、前記アルミニウム箔は、表面に1~5 μ mの厚さの粗面化層を有しかつJIS K6301に規定される1号形のダンベル状試験片における破断エネルギーが3kg \cdot mm以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用集電体、及び該集電体を有する電気二重層キャパシタを提供する。

【0012】本明細書において、炭素質材料とバインダとを含んでなる分極性電極を、集電体と一体化させたものを電極体といい、該電極体を正極側で使用する場合は正極体、負極側で使用する場合は負極体という。

【0013】本発明におけるアルミニウム箔は、表面の粗面化層の厚さが平均1~5 μ mである。1 μ m未満では、分極性電極と集電体との接合力が弱い。特に、あらかじめ分極性電極をシート状に成形してから集電体と接合する場合、電極シートと集電体とが集電体のほぼ表面のみで接合されるため接合力が弱い。また、5 μ m超とすると接合力のさらなる向上はみられず、粗面化層の厚さが厚くなるほどアルミニウム箔の強度が低下する。特に2~4 μ mであると好ましい。

【0014】本発明において、集電体の片面のみに分極性電極を形成する場合、粗面化層は、電極との接合部となるアルミニウム箔の片側の表面のみに形成してもよいが、アルミニウム箔に連続的に高速かつ安価に粗面化層

を形成するために箔の両面に設けてもよい。

【0015】本発明において、集電体となるアルミニウム箔は、JIS K6301に規定される1号形のダンベル状試験片の形状に打ち抜いて、該試験片を用いて引っ張り試験機により引っ張り強度を測定すると、3kg \cdot mm以上の破断エネルギーを有する。なお、本発明における破断エネルギーとは、前記試験片について引っ張り試験機により引っ張り荷重と伸びとの関係を測定し、得られた伸び(mm)/引っ張り荷重(kg)曲線の積分値として求められるものとする。ただし、このときの測定条件は、測定温度は室温(20~25 $^{\circ}$ C)であり、引っ張り速度を5mm/分とし、初期の試験片つかみ間の距離を70mmとする。

【0016】アルミニウム箔の破断エネルギーが3kg \cdot mm未満であると、分極性電極と集電体とを接合するとき、電極体を積層したり巻回してキャパシタ素子を組み立てるとき、又は電極体にリードを溶接するとき等の外部応力により電極体が破損しやすい。特にキャパシタが過酷な外部振動にさらされる用途では、集電体アルミニウム箔の破断エネルギーは4kg \cdot mm以上であるのが好ましい。

【0017】また、強度の点では破断エネルギーは大きい方が好ましいが、破断エネルギーを高めるにはアルミニウム箔の粗面化されていない部分を厚くしなくてはならないので、電気二重層キャパシタの単位体積あたりに集電体が占める割合が多くなり、電気二重層キャパシタの単位体積あたりの容量(以下、容量密度という)が小さくなる。したがって、破断エネルギーは15kg \cdot mm以下、特に10kg \cdot mm以下であることが好ましい。

【0018】本発明では、集電体であるアルミニウム箔の粗面化されていない部分の厚さは12~50 μ mであることが好ましい。12 μ m未満であると分極性電極と集電体とを接合するとき、電極体を積層したり巻回してキャパシタ素子を組み立てるとき、又は電極体にリードを溶接するとき等の外部応力により電極体が破損しやすい。50 μ mを超えると電気二重層キャパシタの単位体積あたりに集電体が占める割合が多くなり、電気二重層キャパシタの単位体積あたりの容量(以下、容量密度という)が小さくなり、電気二重層キャパシタの軽量化、小型化の要求に対応しがたくなる。特に15~35 μ mが好ましい。

【0019】また本発明におけるアルミニウム箔は、エッチングされた箔であることが好ましく、そのエッチングにより1~8g/m²減量していることが好ましい。エッチングによる減量が1g/m²未満であると、分極性電極と集電体との接合力が弱くなりやすい。エッチング減量が8g/m²を超えると、もはや電極層と集電体との接合力は向上せず、エッチングコストが上昇して生産効率が悪くなる。さらに、エッチングによる粗面化層の空隙率が高くなりすぎるため、粗面化層自体の機械的

10

20

30

40

50

強度が低下し、電極層と集電体とを接合して電極体を形成したときに集電体の粗面化層と粗面化されていない部分との界面で剥離しやすくなる場合がある。エッチングによる減量は $2\sim 6\text{ g/m}^2$ 、特に $3\sim 5\text{ g/m}^2$ であるとさらに好ましい。

【0020】本発明におけるアルミニウム箔のエッチング方法としては、交流エッチング、直流エッチング、化学エッチングの3つの方法がある。そして、エッチング液組成、温度、時間、周波数、電流密度、多段エッチング手法等を適宜選択することにより、粗面化層の厚さ、アルミニウム箔のエッチングピットの密度、粗面化層の静電容量が異なる種々の粗面化構造の箔を工業的に連続生産できる。

【0021】交流エッチングの場合、例えばR. S. AlwittらによるJ. Electrochem. Soc., 128, 300~305 (1981)、又は福岡らによる住友軽金属技報205~212 (1993)の詳細な記載に基づいて行くと、海綿状の面構造が形成できる。交流エッチングでは、周波数を高くしたりエッチング温度を高くすると、アルミニウム箔の表面のエッチング孔の孔径を小さくできる。

【0022】交流エッチングにより形成される海綿状の多孔構造からなる粗面化層、及び表面を(100)面が配向して大部分を占めているアルミニウム箔に対して直流エッチングを行い、箔の厚さ方向に垂直に孔が形成されたいわゆるトンネルエッチング構造の層等が知られているが、本発明におけるアルミニウム箔の表面の粗面化層の代表的な構造としては海綿状の多孔構造からなる粗面化層が好ましい。

【0023】本発明における集電体を構成するアルミニウム箔の表面は、電子顕微鏡で2万倍で投影したとき、開口部の孔径は実質的に $0.05\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、孔径が $0.05\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ である孔を 1 cm^2 あたり $5\times 10^7\sim 3\times 10^{10}$ 個有することが好ましい。特に立方体、球状又はその中間の形状を基本エッチング形状とすることが好ましく、海綿状の粗面化構造であることが好ましい。エッチングによって形成された微細な孔による全表面積が静電容量を反映するが、孔径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 未満であるとバインダ又は導電性接着剤が細孔内部に入りにくくなって電極と集電体との接合力が低下する。

【0024】実質的な孔径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 超であるとアルミニウム箔の強度が低下し、また強度を確保するためには孔の数を減らす必要があり、接合力が低下するので好ましくない。特に孔径は $0.08\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。ただし、本明細書における孔径とは、顕微鏡で2万倍で観察したときに基本エッチング構造を有する孔の最長の径を示すものとする。

【0025】本発明におけるアルミニウム箔の海綿状のエッチング孔はこのように微細であり、電子顕微鏡で2

万倍で観察したときに、表面の孔による開口率が $10\sim 50\%$ であることが好ましい。孔による開口率が 10% 未満であると、電極中のバインダ、又は電極と集電体との間に介在される導電性接着剤、と集電体箔との接合面積が少なくなるので所望の接合力を得にくい。孔による開口率が 50% を超えると、粗面化層自体の強度が低下するので好ましくない。

【0026】また、上記の孔径 $0.05\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ の孔は、箔表面の投影面積 1 cm^2 あたり 5×10^7 個未満であると接合力が不充分となりやすい。 3×10^{10} 個超であると粗面化層自体の強度が低下するおそれがある。より好ましくは $5\times 10^8\sim 1.5\times 10^{10}$ 個である。

【0027】本発明においては、純度 99.9 重量%以上であるアルミニウム箔を用いることが好ましい。アルミニウム電解コンデンサ用のアルミニウム箔には鉄、ケイ素、銅、マンガ、マグネシウム、亜鉛等の成分が通常混入又は添加される。一方、電気二重層キャパシタ用集電体としては純度の高いアルミニウム箔が好ましく、特に銅の含有量は少ないほど好ましい。銅の含有量としては 150 ppm 以下が好ましく、 80 ppm 以下であるとさらに好ましい。特に正極集電体に用いる場合、銅が 150 ppm を超えると、電圧印加時に集電体から銅が溶出し、電気二重層キャパシタの電圧保持性の低下や漏れ電流の増大を招くおそれがある。

【0028】本発明において、アルミニウム箔の純度は 99.999 重量%以上でも使用できるが、精錬を考慮すると、本発明では 99.9 重量%の3N又は 99.999 重量%の4Nの純度のアルミニウム箔が十分に好ましく使用できる。また、通常アルミニウム電解コンデンサ用陰極エッチング箔には容量安定化のための加熱処理等が施されているが、電気二重層キャパシタ集電体用のエッチング箔では、箔表面の接触抵抗の増大を招くのでエッチング後の後処理は行わない方が好ましい。

【0029】一般に、アルミニウム箔は硬質箔と軟質箔に大別される。硬質箔はアルミニウム原箔を冷間圧延した後熱処理を行わないものであり、弾力性がある。これに対し、軟質箔は、アルミニウム箔を原箔製造段階又はエッチング後に $300\sim 400^\circ\text{C}$ で焼鈍して一次再結晶を完結したものであり、適度に軟らかく展延性に優れる。本発明においては、一対の電極体を間にセパレータを介して巻回することにより電気二重層キャパシタ素子を製造する場合は、取り扱いやすく引っ張り応力により塑性変形しにくい点から硬質箔が好ましい。また、集電体の一部をリード部とし、複数の正極体及び負極体を間にセパレータを介して積層することにより電気二重層キャパシタ素子を製造する場合は、多数枚のリード部をまとめて溶接するときに箔が変形するので、そのときにリード部が破断しにくい点から軟質箔が好ましい。

【0030】本発明において、分極性電極に含まれる結

10

20

30

40

50

合材としてはポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体及びクロロトリフルオロエチレン／ビニレンカーボネート共重合体からなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。ただし、本明細書においてA/B共重合体とは、Aに基づく重合単位とBに基づく重合単位とからなる共重合体を示すものとする。

【0031】これらの結合材は従来の炭化水素系結合材、例えばカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等よりも非水系電気二重層キャパシタ用電解液に対し安定であり、また熱安定性も高く、電気化学的にも不活性であるので好ましい。

【0032】なかでも、フッ化ビニリデン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体が、結合力が強く、分極性電極からなる層の強度を強くできるので特に好ましい。なお、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）としては、例えばパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（ブチルビニルエーテル）等が挙げられる。

【0033】また、分極性電極の結合材としてPTFEを使用することも好ましい。このとき、電極体は、炭素質材料とPTFEをエタノール等の可塑剤を加えて混練し、圧延して分極性電極シートを形成し、これを導電性接着剤層を介して集電体に電氣的に接続させることによって得ることが好ましい。上記の混練によりPTFEは繊維化されるため、分極性電極シートは電極層の密度が高くかつ電解液が含浸されやすい構造であり、電極体の容量が高くかつ抵抗を低く保持できる。また、PTFEの耐熱性が高いため高温で電極素子の揮発性不純分を除去できるので、キャパシタの電圧印加耐久性や電圧保持性が高くできる。

【0034】分極性電極と集電体を電氣的に接続させ一体化するための導電性接着剤としては種々のものが使用できるが、コロイダルグラファイトを導電材とし、熱硬化性の樹脂、例えばポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等をバインダとする導電性接着剤が特に耐熱性、耐酸化性が高く接合力が高いため好ましい。

【0035】本発明における分極性電極は、抵抗を低くするためにカーボンブラックや黒鉛等の導電材を含んでもよい。導電材は分極性電極中に3～20重量%含まれることが好ましい。上記の方法で電極体を作製するときは、導電材は炭素質材料とPTFEとを混練するときに加えることが好ましい。

【0036】本発明における電極体は、上記の方法のほか例えば以下のようにして作製することもできる。結合材として使用する樹脂は、粉末又はワニスとして使用

することが好ましく、これらの形態の樹脂をN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPという）等の溶剤に溶解し、この溶液に例えば活性炭粉末、導電材を分散させてスラリーとする。このスラリーを集電体の表面にダイコタ、ドクターブレード、アブリケータ等によって塗工し、予備乾燥後、200℃以上、好ましくは250℃以上の高温中、さらに好ましくは減圧下で加熱乾燥し、集電体上に分極性電極を形成する。このようにして得られた電極体は、集電体と電極とが強固に接合されている。

【0037】本発明において、分極性電極中に結合材は、3～30重量%含まれることが好ましい。結合材が分極性電極中に3重量%以上含まれることによって実用性のある電極シートの強度が得られる。しかし、結合材が多すぎると分極性電極の電気抵抗が大きくなるので30重量%以下とするのが好ましい。より好ましくは5～15重量%である。

【0038】本発明の電気二重層キャパシタに使用される有機電解液は特に限定されず、公知の有機溶媒にイオン解離性の塩類を含む有機電解液を使用できる。なかでも $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$ 、 $R^1 R^2 R^3 R^4 P^+$ （ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はアルキル基で、それぞれ同じでも異なってもよい）等で表される第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のアニオンとからなる塩を有機溶媒に溶解させた有機電解液を使用するのが好ましい。

【0039】上記有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、スルホラン、又はこれらの混合溶媒が好ましく使用できる。

【0040】本発明の電気二重層キャパシタのセパレータとしては、セルロース紙、セルロースとガラス繊維の混紗紙、ガラス繊維マット、多孔質ポリプロピレンシート、多孔質PTFEシート等が使用できる。なかでも耐熱性が高く、含水率の低いガラス繊維マット、又は低価格かつ薄膜で高強度のセルロース紙が好ましい。

【0041】本発明の電気二重層キャパシタの分極性電極は、電気化学的に不活性な高比表面積の材料であれば使用できるが、比表面積が大きい活性炭粉末を主成分とするのが好ましい。また、活性炭粉末以外の、カーボンブラック、ポリアセン等の大比表面積の材料も好ましく使用できる。

【0042】本発明の電気二重層キャパシタは、例えば1対の帯状の電極体を正極体及び負極体とし、間に帯状のセパレータを介在させて巻回して素子とし、有底円筒型ケースに収容し、有機電解液を該素子に含浸させ、正極端子と負極端子を有する熱硬化性絶縁樹脂からなる蓋体により封口することにより得られる。このとき、ケース材質はアルミニウムであることが好ましく、蓋体の周縁部にはゴムリングが配置され、カール封口されること

が好ましい。

【0043】また、例えば矩形の複数枚の電極体を同数枚の正極体及び負極体とし、間にセパレータを介在させて交互に積層して素子とし、前記複数枚の正極体及び負極体からはリードをとりだして有底角型アルミニウムケースに収容し、有機電解液を前記素子に含浸させた後、正極端子と負極端子を有する蓋体を取り付け、レーザー溶接等により封口することにより角型電気二重層キャパシタを構成してもよい。角型構造を有する電気二重層キャパシタは、容積効率が円筒型より高い利点を有する。

【0044】本発明の電気二重層キャパシタは、正極体、負極体ともに上述した炭素質材料と結合材とを含む分極性電極とアルミニウム箔からなる集電体とを一体化した電極体からなってもよいが、該電極体を正極側のみに使用し、負極としてはリチウム金属、リチウム合金、又はリチウムイオンを吸蔵、放出しうる物質（例えば、黒鉛、無定型炭素、ポリピロール等）を用いた電気二重層キャパシタであってもよい。この場合、電解液の溶質としてはリチウムイオンをカチオンとする塩を使用することが好ましい。

【0045】

【実施例】以下に実施例（例1～4）及び（例5～6）により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0046】【例1】集電体は次のようにして作製した。すなわち、厚さ30 μ mの純度99.9重量%の硬質アルミニウム箔を、塩酸と磷酸と硫酸と水との混合溶液をエッチング電解液として、交流2段エッチングを行い、両面を粗面化したアルミニウム箔を得た。得られた箔は、厚さ30 μ m、粗面化層の片面あたりの厚さは平均3 μ mであり、粗面化されていない部分の厚さは24 μ mであった。また、このエッチング箔のエッチングによる減量は5.5g/m²であった。

【0047】上記アルミニウム箔の表面を2万倍の倍率で走査型電子顕微鏡にて観察したところ、表面は海綿状であり、エッチング孔は平均孔径0.1 μ mであった。上記アルミニウム箔からJIS K6301に規定される1号形のダンベル状試験片を打ち抜き、引っ張り試験を行い破断エネルギーを測定したところ、4.50kg \cdot mmであった。

【0048】内容積1Lの攪拌機付きステンレス製オートクレブを用い、イオン交換水を540g、tert-ブタノールを59.4g、sec-ブタノールを0.6g、C₂F₄、CO₂、NH₃を6g、Na₂HPO₄・12H₂Oを12g、過硫酸アンモニウムを6g、FeSO₄・7H₂Oを0.009g、EDTA・2H₂O（エチレンジアミン四酢酸二水物）を11g、CF₂=CFOCF₂、CF₂、CF₃を21.3g仕込み、気相を窒素置換後、フッ化ビニリデン99.8gを仕込んだ。

【0049】25℃に昇温した後、CH₄、OHSO₂、N

a・2H₂O（ロンガリット）の1重量%水溶液を21ml/hrの速度で添加して重合反応を行った。反応の進行とともに圧力が低下するので、23気圧の圧力を維持するようにフッ化ビニリデンを仕込んだ。5時間後気相をバージして重合を停止し、濃度30重量%のエマルジョンを得た。凝集、洗浄、乾燥し、フッ化ビニリデン/CF₂=CFOCF₂、CF₂、CF₃共重合体（重量比で95/5）を回収した。

【0050】比表面積1800m²/g、平均粒径8 μ mの高純度活性炭粉末80重量部とケッチェンブラック12重量部とからなる混合物に、上記共重合体8重量部を含むNMP溶液100重量部を加えてボールミルにて混合し、固形分濃度26重量%のスラリーを調製した。このスラリーを上記アルミニウムエッチング箔の片面に塗工して電極層を形成し、120℃で30分乾燥後プレス圧延し、さらに180℃で30分乾燥させた後プレス圧延して厚さ100 μ mの電極体を作製した。

【0051】上記の電極体から有効電極面積4cm \times 6cmの2枚の電極体を得てこれを正極体及び負極体とし、厚さ160 μ mのガラス繊維マット製セパレータを介して電極層が対面するように対向させ素子を形成した。その後、190℃で5時間真空乾燥して不純物を除去した。次いで、1.5mol/Lの（C₂H₅）₄NPF₆を溶解したプロピレンカーボネート溶液を電解液としてこの素子に真空含浸させた後、ポリプロピレン製容器に収納し電気二重層キャパシタとした。

【0052】得られた電気二重層キャパシタの初期の放電容量及び内部抵抗を測定した後、45℃の恒温槽中で0～2.5Vの間で1Aの定電流による充放電を5万サイクル繰返し、5万サイクル後の放電容量及び内部抵抗を測定し、初期との性能変化を観察することにより、電気二重層キャパシタの長期的な作動信頼性を加速的に評価した。初期容量は6.3F、初期内部抵抗は0.24 Ω であり、サイクル試験後の容量は6.0F、内部抵抗は0.29 Ω であり、容量維持率は95%、内部抵抗の上昇率は21%であった。

【0053】【例2】厚さ40 μ mの純度99.9重量%の軟質アルミニウム箔を用い、例1におけるアルミニウム箔の交流エッチングの条件、すなわち周波数、電流密度、温度、電解時間を変更し、例1と同様にして両面が粗面化されたアルミニウム箔を得た。得られた箔は厚さ40 μ mであり、粗面化層の片面あたりの厚さは平均4 μ m、粗面化されていない部分の厚さは32 μ mであった。この箔のエッチングによる減量は4.2g/m²であった。2万倍の倍率で走査型電子顕微鏡にて観察したところ表面は海綿状であり、エッチング孔は平均孔径0.1 μ mであった。例1同様に破断エネルギーを測定したところ8.60kg \cdot mmであった。

【0054】比表面積1800m²/g、平均粒径10

10

20

30

40

50

μmの高純度活性炭粉末80重量部、ケッチェンブラック10重量部、PTFE粉末10重量部を混合した後、プロピレングリコールを添加しスクレーパー押し出し成形法によりシート状に成形した後ロール圧延し、30分熱風乾燥してプロピレングリコールを除去し、厚さ140μmの電極シートを作製した。この電極シートは、走査型電子顕微鏡で観察したところ多数のPTFEフィブリルの形成が観察された。この電極シートを上記集電体の片面に、ポリアミドイミド樹脂をバインダとする導電性接着剤を用いて接合し、熱硬化させ、厚さ180μmの電極体を作製した。

【0055】上記の電極体から正極体及び負極体を得た以外は例1と同様にして素子を形成し、例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。この電気二重層キャパシタを用いて例1と同様に評価したところ、初期容量は12F、初期内部抵抗は0.22Ωであった。また5万サイクル後の容量は11.5F、内部抵抗は0.25Ωであり、容量維持率は96%、内部抵抗の上昇率は14%であった。

【0056】また、この電気二重層キャパシタを2.5Vで100時間充電した後、25℃で開路状態とし、30日間放置した後のキャパシタの保持電圧は2.3Vであり、電圧保持性は良好であった。

【0057】【例3】フッ化ビニリデン/CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂共重合体のかわりに、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体（アトケム社製、商品名：kyner flex 2801）を結合材として電極層中に8重量%含むようにし、かつ加熱する温度を180℃、真空乾燥する温度を150℃とした以外は例1と同様にして電極体を作製した。この電極体から正極体及び負極体を得た以外は例1と同様にして素子を形成し、例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0058】この電気二重層キャパシタを用いて例1と同様に評価したところ、初期容量は6.5F、初期内部抵抗は0.24Ωであり、5万サイクル後の容量は6.2F、内部抵抗は0.29Ωであり、容量維持率は95%、内部抵抗の上昇率は21%であった。

【0059】【例4】例1と同じ硬質アルミニウム箔を用い、例1におけるアルミニウム箔の交流エッチングの条件、すなわち周波数、電流密度、温度、電解時間を変更して、厚さ30μmであり、両面に厚さが平均4.1μmの粗面化層を有し、粗面化されていない部分が21.8μmであるアルミニウム箔を得た。このアルミニウム箔のエッチングによる減量は4.0g/m²であった。また、2万倍の倍率にて走査型電子顕微鏡で観察したところ表面が海綿状であり、エッチング孔は平均孔径0.07μmであった。例1同様に破断エネルギーを測定

したところ4.71kg・mmであった。

【0060】上記アルミニウム箔を集電体として用いた以外は例1と同様にして電極体を作製し、この電極体から正極体及び負極体を得た以外は例1と同様にして素子を形成し、例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。この電気二重層キャパシタを用いて例1と同様に評価したところ、初期容量は6.3F、初期内部抵抗は0.24Ωであった。また5万サイクル後の容量は6.0F、内部抵抗は0.29Ωであり、容量維持率は95%、内部抵抗の上昇率は20%であった。

【0061】【例5】例1と同じ硬質アルミニウム箔を用い、例1におけるアルミニウム箔の交流エッチングの条件、すなわち周波数、電流密度、温度、電解時間を変更して、厚さ30μmで両面に厚さが平均7μmの粗面化層を有し、粗面化されていない部分が16μmであるアルミニウム箔を得た。このアルミニウム箔のエッチングによる減量は11.5g/m²であった。また、2万倍の倍率にて走査型電子顕微鏡で観察したところ表面が海綿状であり、エッチング孔の平均孔径が0.08μmであった。例1同様に破断エネルギーを測定したところ2.58kg・mmであった。

【0062】上記アルミニウム箔を集電体とした以外は例1と同様にして電極体を作製したところ、電極体のプレス圧延中に電極体が切断し、使用に耐えなかった。

【0063】【例6】例2と同じ軟質アルミニウム箔を用い、例2におけるアルミニウム箔の交流エッチングの条件、すなわち周波数、電流密度、温度、電解時間等を変更して、厚さ40μmで両面に厚さが平均1μmの粗面化層を有し、粗面化されていない部分が38μmであるアルミニウム箔を得た。このアルミニウム箔のエッチングによる減量は0.7g/m²であった。例1同様に破断エネルギーを測定したところ8.82kg・mmであった。

【0064】上記アルミニウム箔を集電体として用いた以外は例2と同様にして電極体を作製し、この電極体から正極体及び負極体を得た以外は例1と同様にして素子を形成し、例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。この電気二重層キャパシタを用いて例1と同様に評価したところ、初期容量は12F、初期内部抵抗は0.22Ωであった。また5万サイクル後の容量は9.5F、内部抵抗は0.28Ωであり、容量維持率は79%、内部抵抗の上昇率は28%であった。

【0065】

【発明の効果】本発明の電気二重層キャパシタは、大電流密度で充放電サイクルを繰り返しても、長期間にわたって電圧を印加しても、作動性能が安定しており、電極自体の内部抵抗の増加も少ない。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 直樹
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72)発明者 富田 成明
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72)発明者 河里 健
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内